PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
C08L 23/04, C08K 13/06, 5/14, H01B 3/44 // (C08K 13/06, 3:22, 9:04)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/68312**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02115

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. März 2000 (10.03.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 21 472.7 7. Mai 1999 (07.05.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE). KABELWERK EUPEN AG [BE/BE]; Malmedyer Str. 9, B-4700 Eupen (BE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am Alten Brunnen 12 f, D-85659 Forstern (DE). ENGELHARDT, Thomas [DE/DE]; Haxthausen 8, D-85354 Freising (DE). SIMMLER-HÜBENTHAL, Hubert [DE/DE]; Am Mühlbachbogen 13, D-85368 Moosburg (DE). BEYER, Günter [BE/BE]; Auenweg 14, B-4700 Eupen (BE).

(74) Anwälte: SPLANEMANN, R. usw.; Rumfordstrasse 7, D-80469 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FLAMEPROOF POLYMER COMPOSITION

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE POLYMERZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a flameproof, essentially halogen-free polymer composition, containing the following: a) 100 parts by weight of a thermoplastic, cross-linkable or cross-linked, elastomeric and/or duroplastic polymer; b) 10 to 200 parts by weight of magnesium, calcium, zink and/or aluminiumhydroxide and/or their double hydroxides; c) 1 to 50 parts by weight of an organic intercalated sheet silicate.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird eine flammgeschützte, im wesentlichen halogenfreie Polymerzusammensetzung, enthaltend: a) 100 Gew.-Teile eines thermoplastischen, vernetzbaren bzw. vernetzten, elastomeren und/oder duroplastischen Polymers; b) 10 bis 200 Gew.-Teile Magnesium-, Calcium-, Zink- und/oder Aluminiumhydroxid und/oder deren Doppelhydroxide; c) 1 bis 50 Gew.-Teile eines organisch interkalierten Schichtsilicats.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

PATENTANMELDUNG

Flammgeschützte Polymerzusammensetzung

Beschreibung

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, sind die meisten Polymerwerkstoffe brennbar. Für viele Anwendungen in der Bau-, Möbel-, Fahrzeug- oder Elektronikindustrie ist es deshalb notwendig, polymere Werkstoffe feuerhemmend auszurüsten. Um den entsprechenden Zulassungen bzw. Normprüfungen zu genügen, werden Kunststoffen als Flammschutzmittel in großem Umfang z. B. halogen- oder phosphororganische Verbindungen zugesetzt (G. Gechta, H. Müller, Plastics Additives Handbook, Hanser Publishers 1993, Seiten 708 - 725).

Die an sich nicht toxischen halogenorganischen Verbindungen können im Brandfall gesundheitsbedenkliche und korrosive Pyrolysebestandteile freisetzen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese kritisch beurteilten organischen Flammschutzmittel durch andere organische Flammenschutzmittel wie Melamin oder durch anorganische Flammschutzmittel zu ersetzen. So werden u.a. Antimonoxid, roter Phosphor, Ammoniumpolyphosphat, und anorganische Borverbindungen als Flammschutzadditive in polymeren Werkstoffen allein oder in Kombination eingesetzt.

Als völlig untoxische und nichtkorrosive Flammschutzmittel werden in zunehmendem Maße Hydroxide von 2- und 3-wertigen Metallen eingesetzt. Besondere Bedeutung haben dabei Aluminium- und Magnesiumhydroxid erlangt (G. Kirschbaum Kunststoffe, 79,1989, Seiten 1205 -1208 und R. Schmidt, Kunststoffe 88,1998, Seiten 2058 - 2061). Beide Hydroxide setzen im Temperaturbereich zwischen 200 -400°C Wasser frei, welches durch die Verdampfung Energie aufnimmt und somit zu einer Kühlung des polymeren Werkstoffs führt. Darüber hinaus wird die Rauchdichte reduziert.

Als Nachteil dieser hydroxidischen Flammschutzmittel ist die sehr hohe Dosierung zu nennen, die notwendig ist, um Polymerwerkstoffe soweit flammgeschützt auszurüsten, daß die entsprechenden Brandprüfungen bestanden werden. Durch den hohen Füllgrad verschlechtern sich die Extrusions- und mechanischen Eigenschaften aber in hohem Maße.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Einsatzmenge dieser hydroxidischen Flammschutzmittel durch Kombination mit weiteren organischen bzw. anorganischen Flammschutzmitteln zu reduzieren.

So beschreiben beispielsweise die JP 63 273,693-A, JP 63 030,588-A, JP 62 101 644-A; sowie die EP 333514-A, beispielhaft flammgeschützte Polymerwerkstoffe und Beschichtungen, die Metallhydroxide als Flammschutzadditive und Tonmineralien, wie Kaolin, Glimmer, Vermiculit oder Bentonit bzw. Montmorillonit, als Füllstoff enthalten.

Die JP 55 112 248-A beschreibt flammgeschütze Polyolefinwerkstoffe für Kabelisolierungen, die Aluminiumhydroxid, Zinkborat, Calciumcarbonat, Talkum und Bentonit in einer Teilchengröße von 0,01 bis 30 µm enthalten.

Die JP 62 181 144 beschreibt flammgeschütze Polyester-, Poly-

propylen- und Polyvinylfluoridfolien, die phosphor-, stickstoff- oder halogenhaltige Flammschutzmittel enthalten und mit einer Mischung im Wasser quellfähigen Schichtsilicaten wie Montmorillonit, Vermiculit, oder Hectorit mit Silanen als Kupplungsmittel beschichtet sind.

Es sind auch Versuche bekannt, den Flammschutz durch Zusatz von organisch interkalierten Bentoniten bzw. Montmorilloniten zu verbessern. So beschreiben J. W. Gilmann und J.D. Lichtenhan (SAMPE Journal, Vol. 33,1997, Nr. 4, Seiten 40 - 46) sogenannte Kunststoff-Nanocomposite auf der Basis von Polyamid-6. Diese Werkstoffe bestehen aus einer Polyamid-6-Matrix, in der Montmorillonit-Partikel dispergiert sind, die zuvor mit Aminododecansäure interkaliert wurden. So führt ein Zusatz zwischen 2 und 5% dieser Nanocomposit-Füllstoffe zu einer Reduktion des "Peak-of-Heat-Release" (HRR) um bis zu 63%.

Da mit organisch interkalierten Schichtsilicat-Füllstoffen als alleinigem Flammschutzzusatz kein ausreichender Flammschutz gewährleistet werden kann, wurden auch Versuche beschrieben, organisch interkalierte Tonmineralien mit anderen Flammschutzmitteln zu kombinieren.

Die EP 239 986-A beschreibt eine nichttropfende, flammgeschützte thermoplastische Copolyester-Zusammensetzung, die 5 bis 35% eines Flammschutzmittelgemischs enthält. Dieses Gemisch enthält eine brom- oder chlorhaltige Verbindung mit mindestens 50 % Br oder Cl, 0,2 bis 1,5 Gew.-Teile Antimonoxid je Gew.-Teil der brom-oder chlorhaltigen Verbindung, sowie mindestens 1 Gew.-Teil eines quaternisierten Bentonits als Anti-Abtropfmittel, 5 bis 100 Gew.-Teile Aluminiumhydroxid und bis zu 100 Gew.-Teile Calciumcarbonat, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Copolyester. Der Zusatz von Aluminiumhydroxid bzw. Calciumcarbonat soll die Rauchdichte reduzieren und die Krustenbildung erhöhen.

Die US-A5 773 502 beschreibt ein nichttropfendes, flammgeschütztes thermoplastisches Polyestermaterial, welches die folgenden Flammschutzzusätze enthält: 5 bis 20 Gew.-% halogenhaltiges organisches Flammschutzmittel, 1 bis 5 Gew.-% Antimonoxid, 0,25 bis 5 Gew.-% eines organophilen Tons und 0,02 bis 2 Gew.-% eines fluorhaltigen Polymers.

Die GB-A 1 14 174 beschreibt eine Polymerzusammensetzung, welche neben dem Basispolymer (Polyamid, Polystyrol oder Polyolefin) 0,5 bis 50 Gew.-% eines Flammschutzmittels und bis zu 10 Gew.-% eines mit organischen Kationen modifizierten Bentonits enthält. Als Flammschutzmittel werden neben halogenierten organischen Verbindungen Phosphorsäureester, Antimontrioxid oder Arsentrioxid verwendet. Die Verwendung von Magnesium-, Calcium- oder Aluminiumhydroxid als Flammschutzmittel ist nicht beschrieben.

Die EP 132 228-A beschreibt flammwidrig verstärkte Polyesterformmassen mit 3 bis 50 Gew.-% Verstärkungsfüllstoff (bevorzugt Glasfasern) 5 bis 30 Gew.-% eines flammenhemmenden Zusatzes, 0,2 bis 4 Gew.-% eines ggf. organisch modifizierten Schichtsilicats als Anti-Abtropfmittel, und 0,05 bis 2 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes einer Monocarbonsäure mit 6 bis 22 C-Atomen.

Als Anti-Abtropfmittel werden bevorzugt quaternisierte Bentonite, wie Bentone® 27, 34, 38, eingesetzt. Geeignete flammhemmende Zusätze sind bevorzugt organische Halogenverbindungen allein oder in Kombination mit Antimontrioxid. Es fehlt jeder Hinweis auf die Verwendung von Hydroxiden als Flammschutzadditiven.

Allen zuvor beschriebenen Mischungen aus organisch modifiziertem Schichtsilicat und weiteren Flammschutzadditiven ist gemeinsam, daß diese Mischungen mehr oder weniger toxische und/oder im Brandfall korrosive Bestandteile enthalten.

Aus der EP 0 893 469-A sind flammgeschützte, halogenfreie Polymerzusammensetzungen bekannt, die ein Gemisch aus verschiedenen Polymeren oder Copolymeren und einem anorganischen Füllstoff, wie Aluminiumtrihydrat oder Magnesiumhydroxid, enthalten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es zu einem synergistischen Flammschutzeffekt in flammgeschützten Polymermischungen kommt, die neben Metallhydroxiden, organisch interkalierten Schichtsilicaten und ggf. weiteren anorganischen Flammschutzmitteln im wesentlichen keine weiteren halogen- oder phosphororganischen Flammschutzmittel enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine flammgeschützte, im wesentlichen halogenfreie Polymerzusammensetzung, enthaltend:

a) 100 Gew.-Teile eines thermoplastischen, vernetzbaren bzw. vernetzten elastomeren und/oder duroplastischen Polymers;
b) 10 bis 200 Gew.-Teile Magnesium-, Calcium-, Zink- und/oder Aluminiumhydroxid und/oder deren Doppelhydroxide;
c) 1 bis 50 Gew.-Teile eines organisch interkalierten Schichtsilicats.

Vorzugsweise ist der Schichtabstand des organisch interkalierten Schichtsilicats im Polymer um mindestens 10% größer als der des Ausgangs-Schichtsilicats.

Entwicklungsziel war es dabei, flammgeschützte Polymerzusammensetzungen bereitzustellen, bei denen auf die Verwendung von organischen Halogenverbindungen bzw. organischen Phosphorsäureverbindungen verzichtet werden kann, da derartige Substanzen im Brandfall toxische und/oder korrosive Gase freisetzen.

Unter "im wesentlichen halogenfrei" versteht man erfindungs-

gemäß Polymerzusammensetzungen, deren Halogengehalt (bezogen auf die niedermolekularen zugesetzten Halogenverbindungen) unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-% liegt. Falls es sich bei den Polymeren um halogenhaltige Polymere (z.B. PVC) handelt, so wird deren Halogengehalt hierbei nicht berücksichtigt.

Durch die Weglassung der organischen Halogenverbindungen wird überraschenderweise eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Krustenbildung (charring) erzielt.

Der erfindungsgemäße Effekt beruht wahrscheinlich darauf, daß der röntgenographisch bestimmte Schichtabstand des organisch interkalierten Schichtsilicats durch den Einbau der Polymermoleküle erweitert wird, und daß die organischen Halogenverbindungen an den Schichtsilicaten gebunden werden, so daß sie im Brandfall nicht mehr als Radikalfänger in der Gasphase wirken können und die bei der Verbrennung ablaufenden Radikalkettenreaktionen ungestört ablaufen können. Der Zusatz des organisch interkalierten Schichtsilicats ohne die gleichzeitige Verwendung einer organischen Halogenverbindung bewirkt eine bedeutende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei vergleichbaren Flammschutzeigenschaften, desgleichen auch eine Verbesserung der Krustenbildung.

Die erfindungsgemäß verwendeten Hydroxide bzw. Doppelhydroxide des Magnesiums, Calciums, Zinks und/oder Aluminiums setzen im Brandfall ausschließlich Wasser frei und bilden daher keine toxischen oder korrosiven Rauchgasprodukte. Darüberhinaus sind diese Hydroxide in der Lage, die Rauchgasdichte im Brandfall zu reduzieren.

Das erfindungsgemäß verwendete Polymer (a) ist vorzugsweise ausgewählt aus Polyolefinen (wie Polyethylenen, Polypropylenen oder Polybutenen); Vinylpolymeren (wie Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid); Styrolpolymeren; Polyacrylnitril; Poly-

acrylaten und -methacrylaten; Natur- und Synthesekautschuken; Fluor-Kunststoffen (wie Tetrafluorethylen oder Polyvinylfluorid); thermoplastischen Polykondensaten (wie Polyamiden, Polyestern, Polycarbonaten, Polyethylenterephtalat); duroplastischen Polykondensaten (wie Phenol-Formaldehyd-Kunststoffen, Harnstoff-Formaldehyd-Kunststoffen, Melamin-Formaldehyd-Kunststoffen, ungesättigten Polyesterharzen, Silikonharzen, Polyimiden); duroplastischen und thermoplastischen Polyadukten (wie Epoxidharzen, Polyurethanen und Isocyanatharzen); Co- oder Terpolymeren sowie gepfropften Polymeren daraus; und deren Abmischungen.

Eine Zusammenstellung von geeigneten Kunststoffen findet sich bei Hans Domininghaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", zweite Auflage, VDI-Verlag, Seiten VII bis XI.

Um die für die verschiedenen Anwendungen notwendige Flammfestausrüstung zu erreichen, beträgt der Anteil der Hydroxide (b) vorzugsweise etwa 30 bis 80 Gew.-%. Bei höheren Füllgraden verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Polymerwerkstoffe in einer nicht akzeptablen Weise. So gehen insbesondere die für die Kabelisolierung wichtige Zugfestigkeit und Reißdehnung auf ein nicht akzeptables Maß zurück.

Überraschenderweise wurde aber gefunden, daß die Zugabemenge der Flammschutzhydroxide (b) ganz erheblich reduziert werden kann, wenn als weitere Flammschutzadditive organisch interkalierte Schichtsilicate (c) in die Polymermischungen eingearbeitet werden. Es zeigt sich ein synergistischer Effekt zwischen diesen organisch interkalierten Schichtsilicaten und den Flammschutzhydroxiden. So kann beispielsweise durch den Zusatz von 5 Gew.-% des organisch interkalierten Schichtsilicats der Aluminiumhydroxidanteil um 15% reduziert werden, wodurch es bei verbessertem Flammschutz zu einer höheren Reißdehnung und

einer reduzierten Verarbeitungsviskosität kommt.

Die Metallhydroxide (b) haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von 3 bis 150 m^2/g, insbesondere von etwa 3 bis 50 m^2/g, und eine mittlere Teilchengröße von etwa 1 bis 20 μm, vorzugsweise von etwa 1 bis 10 μm.

Die Metallhydroxide (b) können an der Oberfläche modifiziert, vorzugsweise hydrophobiert sein, z.B. mit Hilfe von Silanen.

Als Ausgangsmaterialien für die organisch interkalierten Schichtsilicate (c) werden vorzugsweise quellfähige Smectite, wie Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Beidellit, eingesetzt.

Die organisch interkalierten Schichtsilicate haben einen Schichtabstand von etwa 1,5 bis 4 nm. Vorzugsweise sind diese Schichtsilicate mit quaternären Ammoniumverbindungen, protonierten Aminen, organischen Phosphoniumionen und/oder Aminocarbonsäuren interkaliert.

Vorzugsweise können etwa > 0 bis 100 Gew.-Teile weiterer halogenfreier Flammschutzadditive, wie Antimonoxid, roter Phosphor, Zinksulfid, Melaminderivate, organische Phosphorverbindungen und/oder anorganische Borverbindungen zugesetzt werden.

Die Erfindung ist durch die nachstehend angegebenen Beispiele erläutert.

Beispiele 1 bis 8

1. Verwendete Ausgangsmaterialien

Polymer:	4 Gew.-Teile Polyethylen mit niedriger Dichte (Escorene® LLN 1001 XV von Exxon) + 1 Gew.-Teil Ethylenvinylacetat-Copolymer (EVA Escorene® UL 00328 von Exxon)
Organisch interkaliertes Schichtsilicat:	(Herst. nachst. beschrieben)
Aluminiumhydroxid:	Martinal® OL 104LE (Martinswerk)
Magnesiumhydroxid:	Magnifin® H 5 (Martinswerk)

2. Herstellung des organisch interkalierten Schichtsilicats

2,5 kg getrockneter natürlicher Natriumbentonit (Volclay® SPV) werden in 100 Liter demineralisiertem Wasser unter Verwendung eines Rührwerks eingerührt. Diese Suspension wird noch 24 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wird die Suspension auf 85°C aufgeheizt, und es wird ebenfalls unter kräftigem Rühren eine auf 80°C erhitzte Lösung, die 1,6 kg Dimethyldistearylammoniumchlorid und 30 Liter demineralisiertes Wasser enthält, über einen Zeitraum von 60 Minuten zudosiert. Nach beendeter Zugabe der Interkalationskomponente wird ebenfalls bei 85°C noch 5 h weitergerührt. Anschließend wird die auf 50°C abgekühlte Suspension in eine Filterkammerpresse gegeben, abfiltriert und mit 1000 Liter demineralisiertem Wasser gewaschen. Der erhaltene Niederschlag wird anschließend 24 h in einem Umluftofen bei 110°C getrocknet. Das getrocknete Produkt wird abschließend mit einer Schlagstiftmühle auf eine Korngröße < 63 µm vermahlen. Der röntgenometrisch bestimmte Schichtabstand beträgt 2,8 nm.

3. Herstellung der Polymercompounds

Zunächst werden pulverförmiges, interkaliertes Schichtsilicat, Aluminiumhydroxid bzw. Magnesiumhydroxid und ggf. weitere pulverförmige Additive manuell gemischt und anschließend mit den Polymergranulaten gravimetrisch auf einen Laborkneter (MDK 46 mit 11 L/D der Firma Buss, Schweiz) aufgegeben und bei Temperaturen um 150°C für Aluminiumhydroxid und 220°C für Magnesiumhydroxid compoundiert. Die Aufgabemenge beträgt 10 kg/h. Die compoundierte Mischung wird als Doppelstrang aus der Compoundiermaschine abgezogen, über einem Wasserbad abgekühlt und anschließend in einem Granulator zu Granulat mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm und einer Länge von 2 bis 5 mm abgeschnitten. Das erhaltene Granulat wird anschließend 10 h bei 90°C im Umluftofen getrocknet.

4. Extrusion von Probemustern

Das getrocknete Granulat wird auf einem Einschneckenextruder der Firma Leistritz, Nürnberg, zu einem Band mit etwa 3 mm Dicke extrudiert, um Probekörper zu Ermittlung der mechanischen Eigenschaften herzustellen.

5. Cone-Calorimetertest

Nach ASTM E 1345 und ISO 5660. Die Platten für die Cone-Versuche wurden auf einer Presse der Firma Schwabenthan hergestellt.

6. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Die Bestimmung des Zug-E-Moduls erfolgte nach DIN 53457 mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit (ZF) erfolgte nach DIN 53455.

Die Bestimmung der Reißdehnung (RD) erfolgte ebenfalls nach DIN

53455.

Die Bestimmung des Volumenfließindex (MFI) erfolgte nach DIN 53735.

7. Bestimmung des LOI (Limiting Oxygen Index)

Die Bestimmung des LOI erfolgte nach ISO 4589, Part 2.

Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse für die Beispiele 1 bis 8 sind in Tabelle I angegeben. Die Beispiele 1, 2, 4 und 6 sind Vergleichsbeispiele ohne $Al(OH)_3$ bzw. ohne organisch interkaliertes Schichtsilicat. Vergleichsbeispiel 8 enthält kein organisch interkaliertes Schichtsilicat und keine Hydroxide. Die Werte für PHR, Ti und RD sind durchwegs schlechter als bei den erfindungsgemäßen Beispielen 3, 5 und 7.

TABELLE I

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Polymer	100,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	100,00
$Al(OH)_3$		55,00	55,00	40,00	40,00			
$Mg(OH)_2$						55,00	55,00	
org. interkal. Schichtsilicat	5,00		5,00		5,00		5,00	
PHR (KW/m^2)	488	202	105	302	189	191	85	1215
Ti (s)	72	128	174	124	175	212	287	32
ASSEA (m^2/kg)		3150	1600	3900	1810	3700	1850	
LOI	21	32	34	27	29	36	39	19
ZF (MPa)	19	15	14	13,5	13	14	13	20
RD (%)	650	250	240	320	300	220	200	680
MFI (g/10 min)	4,0	2,2	2,0	2,8	2,6	2,0	1,9	4,0

PHR	Peak of heat release
Ti	Time to ignition
ASSEA	Average Specific Smoke Extinction Area
ZF	Zugfestigkeit
RD	Reißdehnung
MFI	Volumenfließindex (melt flow index) bei 150°C mit 21,6 kg

Beispiele 9 bis 11

Es wurde nach der Arbeitsweise der Beispiele 1 bis 8 gearbeitet, mit der Abweichung, daß die Polymermischung nach diesen Beispielen zusammen mit bis-(tert.-Butylperoxyisopropyl)-benzol als Vernetzer (Peroxan® BIB) im Verhältnis 100:6 verwendet wurde.

Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben. Die Vergleichsbeispiele 9 und 10 zeigen gegenüber dem erfindungsgemäßen Beispiel 11 schlechtere PHR-, RD- und Ti-Werte, wobei die Abwesenheit von $Al(OH)_3$ im Vergleichsbeispiel 9 zu besonders schlechten Ergebnissen führt.

TABELLE II (Vernetzte Mischung)

Beispiel	9	10	11
Polymer	100,00	45,00	45,00
$Al(OH)_3$		55,00	55,00
org. interkal. Schichtsilicat	5,00		5,00
PHR (KW/m^2)	450	190	98
Ti (s)	70	121	165
ASSEA (m^2/kg)		3030	1580
LOI	21	32	34
ZF (MPa)	20	17	15
RD (%)	480	190	160

Beispiele 12 bis 19

Es wurde nach der Arbeitsweise der Beispiele 1 bis 8 gearbeitet, mit der Abweichung, daß als Polymer für die Beispiele 12 bis 15 ein Polyamid (Grilamide® L16L von EMS-Chemie und als Polymer für die Beispiele 16 bis 19 ein Polystyrol (Vestyron® 106 von Hüls) verwendet wurde.

Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben. Die Vergleichsbeispiele 12, 13, 15, 16, 17 und 19 zeigen gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen 14 und 18 schlechtere PHR- und Ti-Werte, wobei die Abwesenheit von $Mg(OH)_2$ in den Vergleichsbeispielen 12, 15, 16 und 19 zu besonders schlechten Ergebnissen führt.

TABELLE III (Thermoplastische Mischung)

Beispiel	12	13	14	15	16	17	18	19
Polymer	100,00	45,00	45,00	100,00	100,00	45,00	45,00	100,00
$Mg(OH)_2$		55,00	55,00			55,00	55,00	
org. interkal. Schichtsilicat	5,00		5,00		5,00		5,00	
PHR (KW/m^2)	450	190	100	1060	400	180	120	1170
Ti (s)	70	135	182	35	69	135	179	42

Beispiele 20 bis 24

Es wurde nach der Arbeitsweise der Beispiele 1 bis 8 gearbeitet, mit der Abweichung, daß als Polymer Polypropylen, gepfropft mit Maleinsäureanhydrid (Fusabond® MD511-D von DuPont) verwendet wurde. Weiterhin enthielten die Vergleichsbeispiele 22 und 23 als Flammschutzmittel Decabromdiphenyloxid (Adine® 102 von Atochem) und Sb_2O_3 im Gewichtsverhältnis 1:3. Das erfindungsgemäße Beispiel 20 zeigte durchwegs bessere PHR- und Ti-Werte als die Vergleichsbeispiele.

Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

TABELLE IV

Beispiel	20	21	22	23	24
Polymer	45,00	100,00	80,00	80,00	100,00
Bromhaltiger Flammschutz			20,00	20,00	
$Al(OH)_3$	40,00				
org. interkal. Schichtsilicat	5,00	5,00		5,00	
PHR (KW/m^2)	770	945	825	940	2050
Ti (s)	115	60	92	62	31

Patentansprüche

1. Flammgeschützte, im wesentlichen halogenfreie Polymerzusammensetzung, enthaltend:

 a) 100 Gew.-Teile eines thermoplastischen, vernetzbaren bzw. vernetzten, elastomeren und/oder duroplastischen Polymers;
 b) 10 bis 200 Gew.-Teile Magnesium-, Calcium-, Zink- und/oder Aluminiumhydroxid und/oder deren Doppelhydroxide;
 c) 1 bis 50 Gew.-Teile eines organisch interkalierten Schichtsilicats.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtabstand des organisch interkalierten Schichtsilicats um mindestens 10% größer ist als der des Ausgangs-Schichtsilicats.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer (a) ausgewählt ist aus:

 Polyolefinen; Vinylpolymeren; Styrolpolymeren; Polyacrylnitril; Polyacrylaten und -methacrylaten; Natur- und Synthesekautschuken; Fluor-Kunststoffen; thermoplastische Polykondensaten; duroplastischen Polykondensaten; duroplastischen und thermoplastischen Polyadukten; Co- oder Terpolymeren sowie gepfropften Polymeren daraus; und deren Abmischungen.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallhydroxide (b) eine spezifische Oberfläche von etwa 3 bis 150 m^2/g, vorzugsweise etwa 3 bis 50 m^2/g, und eine mittlere Teilchengröße von etwa 1 bis 20 μm, vorzugsweise 1 bis 10 μm, haben.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallhydroxide (b) an der Oberfläche modifiziert, vorzugsweise hydrophobiert sind.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterialien für die organisch interkalierten Schichtsilicate quellfähige Smektite, wie Montmorillonit, Hectorit, Saponit oder Beidellit eingesetzt werden.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch interkalierten Schichtsilicate einen Schichtabstand von etwa 1,5 bis 4 nm aufweisen.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtsilicate mit quaternären Ammoniumverbindungen, protonierten Aminen, organischen Phosphoniumionen und/oder Aminocarbonsäuren interkaliert sind.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, sie etwa > 1 bis 100 Gew.-Teile weiterer halogenfreier Flammschutzadditive, wie Antimonoxid, roten Phosphor, Zinksulfid, Melaminderivate, organische Phosphorverbindungen und/oder anorganische Borverbindungen enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jonal Application No
PCT/EP 00/02115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/04 C08K13/06 C08K5/14 H01B3/44 //(C08K13/06, 3:22,9:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08K H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 118 723 A (BERK LTD) 3 December 1968 (1968-12-03) examples; tables	1,3,6,8
X	EP 0 239 986 A (DU PONT) 7 October 1987 (1987-10-07) page 16, line 3 -page 17, line 16; claims 1,2	1,3,6,8
A	EP 0 466 193 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 15 January 1992 (1992-01-15) claims 1,7; examples; tables	1,3-5,9
A	WO 96 26240 A (MARTINSWERK GMBH ;METZEMACHER HEINZ DIETER (DE); SEELING RAINER (D) 29 August 1996 (1996-08-29) page 1, paragraph 6; claims 1,3,7; examples	1,3-5

-/—

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 May 2000	15/06/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Engel, S

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No
PCT/EP 00/02115

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 228748 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 24 August 1999 (1999-08-24) abstract	1,3,9
A	EP 0 474 252 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 11 March 1992 (1992-03-11) examples 5,6,19-23; tables 2,5	1,3,5,9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inta ional Application No
PCT/EP 00/02115

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
GB 1118723	A		NONE			
EP 0239986	A	07-10-1987	US	4708975	A	24-11-1987
			CA	1271862	A	17-07-1990
			JP	62232452	A	12-10-1987
EP 0466193	A	15-01-1992	US	5132350	A	21-07-1992
			AT	158604	T	15-10-1997
			AU	642104	B	07-10-1993
			AU	8036991	A	25-02-1993
			CA	2046972	A	14-01-1992
			CN	1059156	A	04-03-1992
			DE	69127727	D	30-10-1997
			DE	69127727	T	29-01-1998
			DK	466193	T	15-12-1997
			GR	3025323	T	27-02-1998
			JP	4226551	A	17-08-1992
			KR	9600873	B	13-01-1996
WO 9626240	A	29-08-1996	AT	184301	T	15-09-1999
			AU	4940996	A	11-09-1996
			CA	2209894	A	29-08-1996
			CN	1175967	A	11-03-1998
			CZ	9702632	A	17-12-1997
			DE	59603002	D	14-10-1999
			EP	0811035	A	10-12-1997
			ES	2137673	T	16-12-1999
			FI	973435	A	21-08-1997
			HU	9801875	A	30-11-1998
			JP	11501686	T	09-02-1999
			NO	973860	A	22-08-1997
			PL	322009	A	05-01-1998
			SK	112097	A	14-01-1998
			US	5827906	A	27-10-1998
JP 11228748	A	24-08-1999	NONE			
EP 0474252	A	11-03-1992	JP	2525968	B	21-08-1996
			JP	5078586	A	30-03-1993
			CA	2050874	A,C	08-03-1992
			DE	69109979	D	29-06-1995
			DE	69109979	T	14-09-1995
			HK	164095	A	27-10-1995
			JP	2525982	B	21-08-1996
			JP	5074231	A	26-03-1993
			KR	9509166	B	16-08-1995
			US	5236985	A	17-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 00/02115

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L23/04 C08K13/06 C08K5/14 H01B3/44 //(C08K13/06, 3:22,9:04)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08K H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 118 723 A (BERK LTD) 3. Dezember 1968 (1968-12-03) Beispiele; Tabellen	1,3,6,8
X	EP 0 239 986 A (DU PONT) 7. Oktober 1987 (1987-10-07) Seite 16, Zeile 3 -Seite 17, Zeile 16; Ansprüche 1,2	1,3,6,8
A	EP 0 466 193 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 15. Januar 1992 (1992-01-15) Ansprüche 1,7; Beispiele; Tabellen	1,3-5,9
A	WO 96 26240 A (MARTINSWERK GMBH ;METZEMACHER HEINZ DIETER (DE); SEELING RAINER (D) 29. August 1996 (1996-08-29) Seite 1, Absatz 6; Ansprüche 1,3,7; Beispiele	1,3-5

-/—

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
31. Mai 2000	15/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Engel, S

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 00/02115

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 228748 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 24. August 1999 (1999-08-24) Zusammenfassung	1,3,9
A	EP 0 474 252 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 11. März 1992 (1992-03-11) Beispiele 5,6,19-23; Tabellen 2,5	1,3,5,9

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02115

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
GB 1118723	A		KEINE			
EP 0239986	A	07-10-1987	US	4708975	A	24-11-1987
			CA	1271862	A	17-07-1990
			JP	62232452	A	12-10-1987
EP 0466193	A	15-01-1992	US	5132350	A	21-07-1992
			AT	158604	T	15-10-1997
			AU	642104	B	07-10-1993
			AU	8036991	A	25-02-1993
			CA	2046972	A	14-01-1992
			CN	1059156	A	04-03-1992
			DE	69127727	D	30-10-1997
			DE	69127727	T	29-01-1998
			DK	466193	T	15-12-1997
			GR	3025323	T	27-02-1998
			JP	4226551	A	17-08-1992
			KR	9600873	B	13-01-1996
WO 9626240	A	29-08-1996	AT	184301	T	15-09-1999
			AU	4940996	A	11-09-1996
			CA	2209894	A	29-08-1996
			CN	1175967	A	11-03-1998
			CZ	9702632	A	17-12-1997
			DE	59603002	D	14-10-1999
			EP	0811035	A	10-12-1997
			ES	2137673	T	16-12-1999
			FI	973435	A	21-08-1997
			HU	9801875	A	30-11-1998
			JP	11501686	T	09-02-1999
			NO	973860	A	22-08-1997
			PL	322009	A	05-01-1998
			SK	112097	A	14-01-1998
			US	5827906	A	27-10-1998
JP 11228748	A	24-08-1999	KEINE			
EP 0474252	A	11-03-1992	JP	2525968	B	21-08-1996
			JP	5078586	A	30-03-1993
			CA	2050874	A,C	08-03-1992
			DE	69109979	D	29-06-1995
			DE	69109979	T	14-09-1995
			HK	164095	A	27-10-1995
			JP	2525982	B	21-08-1996
			JP	5074231	A	26-03-1993
			KR	9509166	B	16-08-1995
			US	5236985	A	17-08-1993

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.